

⑤ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和63年(1988)12月15日

C 07 F 15/00
B 01 J 31/24B-6917-4H
7158-4G

審査請求 未請求 発明の数 1 (全3頁)

⑭ 発明の名称 新ジヒドリドロジウム錯体

⑰ 特 願 昭62-97512

⑱ 出 願 昭62(1987)4月22日

⑲ 発 明 者 亀 田 徳 幸 東京都目黒区自由が丘1丁目7番11号

⑳ 出 願 人 株式会社ルミエール 東京都目黒区自由が丘1丁目7番11号

㉑ 代 理 人 弁理士 野崎 鎮也

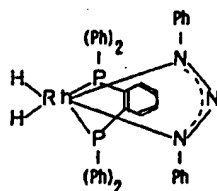
明 細 書

1. 発明の名称

新ジヒドリドロジウム錯体

2. 特許請求の範囲

1 式(I)



(I)

(式中の Ph はフェニル基を表わす)

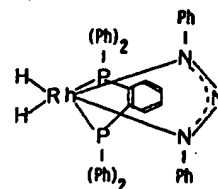
で示されるジヒドリド(1, 3-ジフェニルトリアゼニド)(ビス(1, 2-ジフェニルホスフィノ)ベンゼン)ロジウム(Ⅲ)。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は下記の式(I)で示されるジヒドリド(1, 3-ジフェニルトリアゼニド)(ビス(1, 2-ジフェニルホスフィノ)ベンゼン)ロジウム(Ⅲ)に関する。

式:



(I)

(式中の Ph はフェニル基を表わす)

(従来の技術)

本発明のジヒドリド(1, 3-ジフェニルトリアゼニド)(ビス(1, 2-ジフェニルホスフィノ)ベンゼン)ロジウム(Ⅲ)(以下ジヒドリドロジウム錯体と略記する)は文献未記載の新規化合物である。

本発明者らは以前よりロジウム錯体について種々研究してきたが、先に本発明のジヒドリドロジウム錯体と類似化合物であるジヒドリド(1, 3-ジフェニルトリアゼニド)ビス(トリフェニルホスフィン)ロジウム(Ⅲ)が四塩化炭素又はテトラヒドロフランと組み合わせた系でメタクリル酸メチル(MMA)等のビニルモノマーの重合開

始剤になることを見出し報告した(日本化学会誌 1983(8) P1196 ~1197、高分子論文集1984(11)P679~683等)。

(発明が解決しようとする問題点)

本発明の新規なジヒドリドロジウム錯体はこれら一連の研究の中から生まれたものであって、先に報告した本発明と類縁のロジウム錯体には見られなかった水素化触媒としての働きを該錯体が有していることを見出し、本発明をなした。

(問題点を解決するための手段)

すなわち、本発明は前記した式(I)で示される新規なジヒドリドロジウム錯体、即ちジヒドリド(1, 3-ジフェニルトリアゼニド)(ビス(1, 2-ジフェニルホスフィノ)ベンゼン)ロジウム(III)を提供するものである。

本発明のジヒドリドロジウム錯体は、次に示す方法で製造することができる。

塩化ロジウム溶液に1, 3-ジフェニルトリアゼン及び苛性カリ溶液を加温、攪拌下に加え、反応せしめる。次にこの反応液を煮沸させたトリフ

(実施例)

以下、実施例、参考例をあげて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらによって限定されるものではない。

実施例1

あらかじめ200mlの三口フラスコ中に窒素雰囲気下、トリフェニルホスフィン(PPh_3) 1.62gをエタノール30mlに溶解せしめた溶液を入れ、煮沸させておく。

(注: Ph = フェニル基、以下同じ)

別に、塩化ロジウム($\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) 0.39gをエタノール30mlに溶解し、約50℃に加温する。

次いでこの塩化ロジウム溶液中に攪拌しながら1, 3-ジフェニルトリアゼン(PhNHNH=Ph) 0.6gをエタノール15mlに溶解した溶液、及び苛性カリ(KOH) 0.6gをエタノール15mlに溶解した溶液を添加し、約5分間攪拌下に反応をさせる。

生成した混合反応液を先に調整、煮沸してある

エニルホスフィン中に滴下し、さらに反応を進めた後、自然冷却する。生成した沈澱物をろ別し、溶媒及び水で逐次洗浄した後、乾燥すると目的とするジヒドリドロジウム錯体が得られる。

なお、溶媒はアルコール類、特にエタノールが好ましい。

このようにして製造されたジヒドリドロジウム錯体は融点140~148℃の黒色又は黒褐色粉末であり、実施例で具体的に示すように元素分析及び赤外吸収スペクトル(IR)及び核磁気共鳴スペクトル(NMR)の測定により確認(同定)することができる。

(発明の効果(有用性))

本発明のジヒドリドロジウム錯体はMMA、 α -オレフィン等の重合開始剤となるほか、常温常圧という温和な条件で水素化を進めることができる優れた水素化触媒として有用なものである。したがって、従来水素化の難しかった種々の官能基を持った化合物、或いは熱に不安定なアミノ酸化合物等の水素化に貢献するものと期待される。

前記のトリフェニルホスフィン溶液に滴下する。

滴下後約30分間煮沸下におき、反応を進めた後、自然冷却する。

生成した沈澱物をろ別し、エタノール、水、メタノールの順で洗浄し、減圧乾燥を行うとmp 140~148℃の黒色粉末が収量0.45~0.50g、収率($\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 換算)40~45%で得られた。

該粉末を元素分析(注1)したところ

理論値(%)

C, 67.48 : H, 4.85 : N, 5.62 : Rh13.76

分析値(%)

C, 67.40 : H, 4.95 : N, 5.23 : Rh13.11

の結果を得た。

(注1) C・H・Nはパーキンエルマー204型で測定し、Rhは原子吸光法で日立製180-180型を用いて測定した。

又、日本分光機製IR-Gを用い流動パラフィン法にて赤外吸収スペクトル(IR)の測定を行ったところ次の結果を得た。

- ・ 1272, 1588 (cm^{-1})
(トリアゼニド錯体配位子由来の吸収)
- ・ 2032, 2056, 2080 (cm^{-1})
(Rh-H由来の吸収)
- ・ 760cm^{-1} <肩の吸収>
(オルト置換ベンゼン由来の吸収)

更に、日本電子製 JNM-FX100 (FTNMR) 100メガヘルツを用い常温、クロロホルム-d 溶媒にて、 ^1H NMRの測定したところ δ =約-17.8を得た ($^1\text{J}_{\text{Rh-H}}$ =約17HZ, $^2\text{J}_{\text{P-H}}$ =約16HZ)。

以上の結果から目的とするジヒドリド(1, 3-ジフェニルトリアゼニド)(ビス(1, 2-ジフェニルホスフィノ)ベンゼン)ロジウム(Ⅲ)であることが確認された。

参考例1(本発明ジヒドリドロジウム錯体による桂皮酸の水素化)

表-1に示す各種溶媒20ml中に桂皮酸 1×10^{-3} モル及び本発明のジヒドリドロジウム錯体 1×10^{-4} モルを加え30℃で2時間、常圧、水素存在下に桂皮酸の水素化反応を行った。結果を表-1に示す。

ル(MMA) 5ml、ならびに本発明ジヒドリドロジウム錯体 2.0×10^{-3} モル/l、四塩化炭素(CCl_4) 1.0×10^{-3} モル/l 加え、反応器内を窒素置換した後、50℃で30分間、MMAを重合せしめた。結果を表-2に示す。

表-2

溶 媒	変換率(%)	平均分子量(\bar{M})
DMSO	17	1.1×10^5
DMF	9	1.3×10^5
ベンゼン	4	1.1×10^5

なお、生成したPMMAの平均分子量(\bar{M})はベンゼン溶液、30℃における極限粘度(η)から、次式により算出した。

$$(\eta) = 5.2 \times 10^{-5} \bar{M}^{0.76}$$

表-1から明らか通りDMSO溶媒を用いたとき桂皮酸の水素化率であるデヒドロ桂皮酸が100%の収率で得られている。

比較のため公知のジヒドリド(1, 3-ジフェニルトリアゼニド)ビス(トリフェニルホスフィン)ロジウム(Ⅲ)を用いDMSO溶媒で上記と同一条件下に桂皮酸の水素化反応を行ったところ収率は10%にすぎなかった。

表-1

溶 媒	デヒドロ桂皮酸 収 率 (%)
ジメチルスルホキシド (DMSO)	100
N,N-ジメチルホルムアミド (DMF)	40.3
ベンゼン	25.3
アセトン	15.4

参考例2(本発明ジヒドリドロジウム錯体によるMMAの重合)

表-2に示す各溶媒5ml中にメタクリル酸メチ

特許出願人 亀田 徳幸
代理人 弁理士 野崎 鉄也